

MULTILAYER CIRCUIT BOARD

Publication number: JP2001160689
Publication date: 2001-06-12
Inventor: WAKIZAKA YASUHIRO; KAWASAKI MASAFUMI
Applicant: NIPPON ZEON CO
Classification:
- **international:** H05K3/46; H05K3/46; (IPC1-7): H05K3/46
- **european:**
Application number: JP19990343441 19991202
Priority number(s): JP19990343441 19991202

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2001160689**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer circuit board which has a high close adherence between electric insulation layers and is hard to mix noises in high frequency signals flowing in circuits. **SOLUTION:** A sheet-like or film-like thermosetting resin composition is laminated and hardened on an inner layer board composed of an electric insulation layer 1 adjusted at a surface roughness Ra of 0.1-400 nm and a conductor circuit formed on its surface, thereby forming an electric insulation layer 2, and a conductor circuit 2 is formed on the electric insulation layer 2 to obtain a multilayer circuit board.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

M-1462

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-160689

(P2001-160689A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl.
H 05 K 3/46

識別記号

F I
H 05 K 3/46

コード(参考)
T 5 E 3 4 6
B

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-343441

(22) 出願日 平成11年12月2日 (1999.12.2)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 脇坂 康尋

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 川崎 雅史

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層回路基板

(57) 【要約】

【課題】 電気絶縁層間の密着性が高く、且つ回路を流れる高周波信号にノイズが入りにくい多層回路基板を提供する。

【解決手段】 表面粗さ Ra を 0.1 ~ 4.00 nm に調整された電気絶縁層 (1) と、その表面に形成された導電体回路 (1) とからなる内層基板上に、シート又はフィルム形状の硬化性樹脂組成物を重ね載せ、硬化させて電気絶縁層 (2) を形成し、該電気絶縁層 (2) の上に導電体回路 (2) を形成してなる多層回路基板を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板上にチオール化合物の層が積層されており、

該チオール化合物の層の上に脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を硬化させてなる電気絶縁層(2)が積層されており、

該電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)が形成されている多層回路基板。

【請求項2】 電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板上に、チオール化合物の溶液を塗布し、乾燥した後、

脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を重ね載せ、硬化させて電気絶縁層(2)を形成し、

該電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を形成する多層回路基板の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多層回路基板に関し、さらに詳しくは、電気絶縁層間の密着性が高く、且つ回路を流れる高周波信号にノイズが入りにくい多層回路基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の小型化、多機能化に伴って、電子機器に用いられている回路基板もより高密度化が要求されるようになってきている。回路基板の高密度化の一般的手法として、回路基板を多層化することが良く知られている。多層回路基板は、通常、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板上に、電気絶縁層(2)を積層し、該電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を形成することによって、必要に応じて、さらに電気絶縁層と導電体回路を数段積層することによって得られる。

【0003】 多層回路基板内の導電体回路相互間はスルーホールやバイアホールなどによって通電されているが、電気絶縁層間の密着性が不足していると、電気絶縁層間にすき間が生じ、ホールを介しての通電が不可能になる。

【0004】 そこで、内層基板上の電気絶縁層(1)表面をトリアジンチオール化合物で処理し、その処理面に、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂などを含有する硬化性絶縁樹脂の層を積層し、これを硬化させて電気絶縁層(2)を形成し、電気絶縁層(2)の上に導電体回路を形成する技術が提案されている(特開平11-54936号)。しかし、上記の方法で形成された多層回路基板では、内層基板と電気絶縁層(2)との密着性はいまだ充分でなく、又、高周波における誘電正接が高く、高周波特性が劣るといった問題が有った。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、電気絶縁層間の密着性が高く、且つ高周波特性に優れる(誘電正接が低い)多層回路基板及びその製法を提供することにある。本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究をした結果、チオール化合物層を積層した内層基板上に、脂環式オレフィン重合体を含有する電気絶縁層を積層することによって、上記目的を達成できることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 かくして、本発明によれば、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板上にチオール化合物の層が積層されており、該チオール化合物の層の上に脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を硬化させてなる電気絶縁層(2)が積層されており、該電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)が形成されている多層回路基板が提供される。また、本発明によれば、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板上に、チオール化合物の溶液を塗布し、乾燥した後、脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を重ね載せ、硬化させて電気絶縁層(2)を形成し、該電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を形成する多層回路基板の製法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の多層回路基板は、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板上にチオール化合物の層が積層されており、該チオール化合物の層の上に脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を硬化させてなる電気絶縁層(2)が積層されており、該電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)が形成されているものである。本発明に使用される内層基板は、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる。

【0008】 電気絶縁層(1)は、公知の電気絶縁材料(例えば、脂環式オレフィン重合体、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、ポリフェニルエーテル、ガラスなど)を含有する硬化性樹脂組成物を、硬化してなるもので形成されたものである。本発明においては電気絶縁層(1)として、後記の脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物からなるものが好適である。

【0009】 電気絶縁層(1)の表面に形成された導電体回路(1)は、導電性金属などの導電体により形成された電気回路であって、その回路構成などは通常の多層回路基板に用いられているものと同じものが使用できる。内層基板の具体例として、プリント配線基板、シリコンウェハー基板などが挙げられる。内層基板の厚みは、通常 $50\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ mm}$ 、好ましくは $60\text{ }\mu\text{m} \sim 5$

mm、より好ましくは100μm～2mmである。

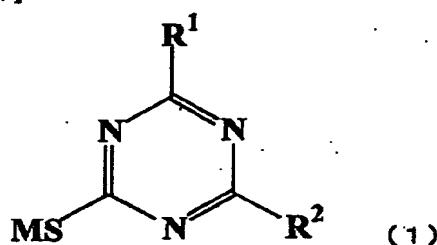
【0010】本発明に用いる内層基板は、その電気絶縁層(1)の表面粗さが調整されていることが好ましい。電気絶縁層の表面粗さRaは、通常0.1～400nm、好ましくは0.2～80nm、特に好ましくは0.4～50nmである。Raがこの範囲内にある場合は、電気絶縁層間の密着性が高くなる。

【0011】本発明に用いる内層基板は、好適な態様として、その電気絶縁層(1)の表面が過マンガン酸塩又はプラズマと接触させたものである。過マンガニン酸塩又はプラズマと電気絶縁層(1)とを接触させることによって、詳細な機構はわからないが、電気絶縁層(1)の表面が化学的に修飾され、また、表面粗さが前記の範囲に調整される。この内層基板上に後記の脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物のシート又はフィルムを硬化してなる電気絶縁層(2)を形成することによって、電気絶縁層間の密着性が高くなる。

【0012】本発明に用いる内層基板上にはチオール化合物の層が積層されている。チオール化合物は、分子中に少なくとも一つのチオール基を有するものであれば格別な限定はないが、絶縁抵抗性、耐剥離性をより向上させるためには、分子中に少なくとも二つのチオール基を有する多価チオール化合物が好ましく、特に分子内にヘテロ環構造を有するものがより好ましい。ヘテロ環構造としてはトリアジン環構造が好ましい。かかるトリアジン多価チオール化合物としては、例えば、式(1)で表わされるものを用いることができる。

【0013】

【化1】



【0014】(式(1)中、R¹及びR²は-NR'₂、-R'、-SMを示す。R'は同一又は相異なる水素、アルキル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、シクロヘキシル基などの炭化水素基(水素原子の1部が-OH、-COOH、-NH₂等で置換されたものを含む。)であり、MはNa、K、H、アミン類である。また、-NR'₂中の2個のR'は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0015】上記式(1)で表わされるものの中でも、R¹又はR²のいずれか一つが-SMであるものが、耐剥離性に優るために好ましく、R¹又はR²の残りが、-NR'₂のものが、さらに環構造含有重合体との

相溶性に優れる。

【0016】このようなトリアジン多価チオール化合物の具体例としては、例えば、R¹が-SM、R²が-NR'₂のものとして、2-ジブチルアミノ-4、6-ジメルカブト-S-トリアジン、2-アニリノ-4、6-ジメルカブト-S-トリアジン、2-モルホリル-4、6-ジメルカブト-S-トリアジン、2-モノラウリル-4、6-ジメルカブト-S-トリアジン、などのトリアジンジチオール化合物などが挙げられる。

【0017】R¹、R²のいずれもが-SMのものとして、2、4、6-トリメルカブト-S-トリアジン、2、4、6-トリメルカブト-S-トリアジン-モノソディウムソルト、2、4、6-トリメルカブト-S-トリアジン-トリソディウムソルトなどのトリアジントリチオール化合物などが挙げられる。これらのチオール化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。上記のトリアジンチオール化合物中でも、配線埋め込み性の観点で、トリアジンジチオール化合物が好ましい。

【0018】本発明に使用されるチオール化合物は、その分子量が、通常40～2000、好ましくは70～1000、より好ましくは100～500であり、この範囲にあると脂環式オレフィン重合体との相溶性に優れ、硬化物の絶縁抵抗性、耐剥離性に優れる。

【0019】チオール化合物の層は、例えば、チオール化合物の溶液を塗布し、乾燥することによって、得られる。チオール化合物の溶液に用いられる溶媒は特に制限されないが、通常は極性溶媒が用いられる。極性溶媒としては例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチルエスチル、酢酸ブチルエスチルなどのエスチル類などを挙げることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0020】チオール化合物の層の上に形成される電気絶縁層(2)は、脂環式オレフィン重合体を含有する硬化性樹脂組成物を硬化させた物で構成される。

【0021】本発明に用いる硬化性樹脂組成物は、脂環式オレフィン重合体を含有するものである。該組成物を構成する脂環式オレフィン重合体は、脂環式構造を有するオレフィンの重合体である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、單環、多環、総合多環、橋かけ環、これらの組み合わせ多環などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数

は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性が高度にバランスされ好適である。また、本発明で使用される脂環式オレフィン重合体は、通常、熱可塑性のものである。

【0022】脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式構造を有するオレフィン（以下、脂環式オレフィンということがある。）由来の繰り返し単位を含有する。脂環式オレフィン重合体中の脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30～100重量%、好ましくは50～100重量%、より好ましくは70～100重量%である。脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくない。脂環式オレフィン由来の繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。

【0023】本発明で用いられる脂環式オレフィン重合体として、極性基を有するものが好ましい。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基が好適である。

【0024】極性基の量は、特に制限されないが、脂環式オレフィン重合体を構成する全繰り返し単位モル数に対して、通常60～5モル%、好ましくは50～10モル%であることが好ましい。

【0025】脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式オレフィンを付加重合又は開環重合し、そして必要に応じて不飽和結合部分を水素化することによって、或いは芳香族オレフィンを付加重合又は開環重合し、そして該重合体の芳香環部分を水素化することによって得られる。また、極性基を有する脂環式オレフィン重合体は、例えば、1) 前記脂環式オレフィン重合体に極性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、2) 極性基を含有する単量体を重合成分として（共）重合することによって、あるいは3) エステル基などの極性基を含有する単量体を重合成分として（共）重合した後、エステル基を加水分解することによって得られる。これらのうち、1) の方法によって得られる極性基含有脂環式オレフィン重合体が好ましい。

【0026】脂環式オレフィン重合体を得るために使用される脂環式オレフィンとしては、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ

[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン。

【0027】5-プロペニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、

【0028】ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、

【0029】トリシクロ[4.3.0.1₂.5]デカ-3,7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ[4.3.0.1₂.5]デカ-3-エン、トリシクロ[4.4.0.1₂.5]ウンデカ-3,7-ジエン、トリシクロ[4.4.0.1₂.5]ウンデカ-3,7-ジエン、トリシクロ[4.4.0.1₂.5]ウンデカ-3,8-ジエン、トリシクロ[4.4.0.1₂.5]ウンデカ-3-エン、テトラシクロ[7.4.0.1₁₀.1₃.0₂.7]-トリデカ-2,4,6-11-テトラエン（別名：1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ[8.4.0.1₁₁.1₄.0.3,8]-テトラデカ-3,5,7,12-11-テトラエン（別名：1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン）、

【0030】テトラシクロ[4.4.0.1₂.5.1₇.10]-ドデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドセン）、8-メチル-テトラシクロ[4.4.0.1₂.5.1₇.10]-ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1₂.5.1₇.10]-ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ

17, 10] -ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-ブロペニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-カルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、
【0031】8-シクロベンチル-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] -ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6. 5. 1. 13, 6. 0. 2, 7. 0. 9, 13] ペンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ[7. 4. 0. 13, 6. 110, 13, 02, 7] -ペニタデカ-4, 11-ジエンのごときノルボルネン系単量体；

【0032】シクロブテン、シクロベンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロベンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インден、シクロヘプテンのごとき单環のシクロアルケン；ビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンのごときビニル系脂環式炭化水素系単量体；シクロベンタジエン、シクロヘキサジエンのごとき脂環式共役ジエン系モノマー；などが挙げられる。

【0033】芳香族オレフィンとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0034】脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0035】脂環式オレフィン重合体は、前記脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンと、これら共重合可能な単量体とを共重合して得られるものであってよい。脂環式オレフィン又は芳香族オレフィンと共に重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペ

ンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセノン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2～20のエチレンまたは α -オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0036】脂環式オレフィン又は／及び芳香族オレフィンの重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0037】脂環式オレフィン重合体の具体例としては、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特にノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。前記の脂環式オレフィン重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0038】脂環式オレフィン重合体は、その分子量によって特に制限されない。脂環式オレフィン重合体の分子量は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするゲルパーキーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)で、通常1, 000～1, 000, 000、好ましくは5, 000～500, 000、より好ましくは10, 000～250, 000の範囲である。脂環式オレフィン重合体の重量平均分子量(Mw)がこの範囲にあるときには、耐熱性、成形物表面の平滑性などがバランスされ好適である。

【0039】脂環式オレフィン重合体の分子量分布は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするGPCで測定される重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。上記の重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)の範囲及び測定法は、ノルボルネン系重合体に好適に適合するが、それに限定されるものではない。また、上記方法で

重量平均分子量や分子量分布が測定できない脂環式オレフィン重合体の場合には、通常の溶融加工法により樹脂層を形成し得る程度の溶融粘度や重合度を有するものを使用することができる。

【0040】脂環式オレフィン重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50°C以上、好ましくは70°C以上、より好ましくは100°C以上、最も好ましくは125°C以上である。

【0041】本発明に用いる硬化性樹脂組成物には硬化剤が含有されていることが好ましい。硬化剤としては、例えば、ラジカル性硬化剤、イオン性硬化剤又はイオン性とラジカル性とを兼ね備えた硬化剤等が挙げられる。絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性、及び脂環式オレフィン重合体との密着性の観点でイオン性硬化剤が好ましい。

【0042】ラジカル性硬化剤の代表例としては、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンонペルオキシドのごとき有機ペルオキシドなどが挙げられる。

【0043】イオン性硬化剤としては、例えば、脂肪族ポリアミン化合物、脂環族ポリアミン化合物、芳香族ポリアミン化合物、ビスアジド化合物、酸無水物、ジカルボン酸化合物、ジオール化合物、トリオール化合物、多価フェノール化合物、ポリアミド、ジイソシアネート化合物、常温固体の多価エポキシ化合物などが挙げられる。これらの中でも、ジオール化合物、多価フェノール化合物及び常温固体の多価エポキシ化合物が、特に、常温固体の多価エポキシ化合物が好ましい。

【0044】常温固体の多価エポキシ化合物としては、フェノールノボラック型固形エポキシ化合物、クレゾールノボラック型固形エポキシ化合物、クレゾール型固形エポキシ化合物、ビスフェノールA型固形エポキシ化合物、ビスフェノールF型固形エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールA型固形エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールF型固形エポキシ化合物等のグリシジルエーテル型固形エポキシ化合物、脂環式固形エポキシ化合物、グリシジルエステル型固形エポキシ化合物、グリシジルアミン型固形エポキシ化合物、イソシアヌレート型固形エポキシ化合物などが挙げられる。これら多価エポキシ化合物のうち、相溶性の点でグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂が好適である。

【0045】これらの硬化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その量は、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常5~150重量部、好ましくは15~110重量部、より好ましくは30~100重量部の範囲である。

【0046】硬化性樹脂組成物の硬化反応を促進するために、硬化促進剤や硬化助剤を使用することもできる。硬化促進剤は、公知のものが使用できる。例えば、硬化剤が多価エポキシ化合物の場合には、第3級アミン系化合物や三沸化ホウ素錯化合物などが好適である。な

かでも、第3級アミン系化合物を使用すると、微細配線に対する積層性、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性が向上する。

【0047】第3級アミン系化合物の具体例としては、鎖状3級アミン化合物、ピラゾール類、ピリジン類、ピラジン類、ピリミジン類、インダゾール類、キノリン類、イソキノリン類、イミダゾール類、トリアゾール類などの化合物が挙げられる。これらの中でも、イミダゾール類、特に置換基を有する置換イミダゾール化合物が好ましい。

【0048】置換イミダゾール化合物の具体例としては、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、ビス-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのアルキル置換イミダゾール化合物；2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-(2'-シアノエチル)イミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-[2'-(3',5'-ジアミノトリアジニル)エチル]イミダゾールなどのアリール基やアラルキル基などの環構造を含有する炭化水素基で置換されたイミダゾール化合物などが挙げられる。これらの中でも、環構造含有の置換基を有するイミダゾールが脂環式オレフィン重合体との相溶性の観点から好ましく、特に、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールが好ましい。

【0049】これらの硬化促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。硬化促進剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常0.001~30重量部、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.03~5重量部である。

【0050】硬化助剤は、公知のものが使用できる。例えば、オキシム・ニトロソ系硬化助剤、マレイミド系硬化助剤、アリル系硬化助剤、(メタ)アクリレート系硬化助剤；ビニル系硬化助剤等が挙げられる。

【0051】これらの硬化助剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合割合は、硬化剤100重量部に対して、通常1~1000重量部、好ましくは10~500重量部の範囲である。

【0052】本発明に用いる硬化性樹脂組成物には液状エポキシ樹脂が配合されているのが好ましい。液状エポキシ樹脂は、溶剤の不存在下の常温で液体のエポキシ化合物(あるいは樹脂)である。具体的には、フェノール型液状エポキシ樹脂として、CAS 58421-55

-9、CAS 9003-85-4、CAS 30621-65-9、CAS 89118-70-7、ジブロモクレジルグリシジルエーテル；アミン型液状エポキシ樹脂として、CAS 28768-32-3、既存化學物質 3-2792、CAS 2095-06-9、CAS 40027-50-7；アルコール型液状エポキシ樹脂として、CAS 34629-78-2、CAS 29611-97-0、CAS 7-343、CAS 9072-62-2、CAS 30499-70-8、CAS 30583-72-3、CAS 11121-15-6；エステル型液状エポキシ樹脂としては、CAS 27103-66-8、CAS 7195-45-1、CAS 36343-81-4、CAS 36221-25-7、CAS 68475-94-5、CAS 68991-71-9；その他の液状エポキシ樹脂として、CAS 25085-98-7、CAS 29797-71-5、CAS 26616-47-7、CAS 28825-96-9；エポキシ変性液状ゴム（具体的にはエポキシ変性液状ポリブタジエン）、ゴム分散液状エポキシ樹脂、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型液状エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのうち、臭素化液状エポキシ樹脂、特にジブロモクレジルグリシジルエーテルが好適である。

【0053】これら液状エポキシ樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。その配合割合は、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～80重量部、より好ましくは10～60重量部の範囲である。

【0054】本発明に用いる硬化性樹脂組成物には、所望に応じて、上記以外のその他の成分を含有させることができる。その他の成分としては、脂環式オレフィン重合体以外の重合体や他の配合剤などが挙げられる。

【0055】脂環式オレフィン重合体以外の重合体としては、例えば、ゴム質重合体や樹脂を挙げができる。ゴム質重合体は、通常30℃以下のT_gを有する重合体であり、具体例としては、天然ゴム、ポリイソブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、ステレン・ブタジエン共重合体ゴム、ステレン・イソブレン共重合体ゴム、ステレン・ブタジエン・イソブレン三元共重合体ゴムのごときジエン系ゴム及びこれらジエン系ゴムの水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・α-オレフィン共重合体、プロピレン・その他のα-オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、α-オレフィン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソブレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などのα-オレフィン・ジエン系重合体ゴム；ウレタンゴ

ム、ポリエーテルゴム、アクリルゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体ゴム、ステレン・イソブレン・ステレンブロック共重合体ゴムなどのステレン系熱可塑性エラストマー及びそれらの水素添加物；ウレタン系熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー；などが挙げられる。

【0056】樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテンなどのポリオレフィン；ナイロン66などのポリアミド；エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体；ポリエステル；ポリカーボネート；アクリル樹脂；ポリイミドなどが挙げられる。

【0057】これらの重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。その他の重合体の配合割合は、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下、より好ましくは50重量部以下であり、その下限は0重量部である。

【0058】配合剤としては、フィラー、難燃剤、難燃助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防墨剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤などが挙げられ、その配合割合は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【0059】また、配合剤として絶縁抵抗性及び耐剥離性を向上させるために、チオール化合物、特に、分子中に少なくとも二個のチオール基を有する多価チオール化合物が好ましく、さらに分子内にヘテロ環構造を有するものがより好ましい。ヘテロ環の構造としてはトリアジン環構造が好ましい。配線埋め込み性をさらに考慮した場合には特にトリアジンチオール化合物が好ましい。チオール化合物の配合量は、脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、通常0.001～30重量部、好ましくは0.01～10重量部である。配合量が少なすぎると、絶縁抵抗性及び耐剥離性の向上効果が発揮されにくくなり、配合量が多すぎると、耐熱性及び耐薬品性が低下傾向になる。

【0060】内層基板上に前記硬化性樹脂組成物を硬化させてなる電気絶縁層(2)を形成する方法は、特に限定されない。例えば、A) 硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液を内層基板上に塗布した後、溶媒を除去乾燥して硬化性組成物の塗布層を形成した後、該組成物を硬化させる方法、あるいはB) 硬化性樹脂組成物をフィルム又はシートに成形し、そのシート又はフィルムを加熱圧着等により内層基板上に重ね合わせた後に、硬化させる方法とがある。本発明においては、B) の方法が好適であ

る。以下、B) の形成方法を主に説明する。

【0061】硬化性樹脂組成物をシート又はフィルムに成形する方法は特に限定されないが、本発明においては溶液キャスト法や溶融キャスト法で成形するのが好ましい。溶液キャスト法では、硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液を支持体に塗布した後に、溶媒を乾燥除去する。なお、溶液キャスト法で使用する硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液は前記A) の形成方法において使用することができる。

【0062】本発明の硬化性樹脂組成物を溶解又は分散させるために使用する溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサンなどのケトン系溶媒などを挙げることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0063】これら溶媒のなかでも、微細配線への埋め込み性に優れ、気泡等を生じさせないものとして、芳香族炭化水素系溶媒や脂環式炭化水素系溶媒のごとき非極性溶媒と、ケトン系溶媒のごとき極性溶媒とを混合した混合溶媒が好ましい。これらの非極性溶媒と極性溶媒の混合比は適宜選択できるが、重量比で、通常5:95～95:5、好ましくは10:90～90:10、より好ましくは20:80～80:20の範囲である。

【0064】溶媒の使用量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、硬化性樹脂組成物の溶液又は分散液の固形分濃度が、通常5～70重量%、好ましくは10～65重量%、より好ましくは20～60重量%になる範囲である。

【0065】硬化性樹脂組成物の溶媒中への分散又は溶解方法は、常法に従えばよく、例えば、攪拌子とマグネットックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパージョン、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロールなどを使用した方法などで行うことができる。

【0066】溶液キャスト法や溶融キャスト法に使用する支持体として、樹脂フィルムや金属箔などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、通常、熱可塑性樹脂フィルムが用いられ、具体的には、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルムなどが挙げられる。これら樹脂フィルムの中、耐熱性や耐薬品性、積層後の剥離性などの観点からポリエステルフィルム又はポリエチレンナフタレートフィルムが好まし

い。金属箔としては、例えば、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などが挙げられる。導電性が良好で安価である点から、銅箔、特に電解銅箔や圧延銅箔が好適である。支持体の厚さは特に制限されないが、作業性等の観点から、通常1μm～150μm、好ましくは2μm～100μm、より好ましくは3～50μmである。

【0067】塗布方法として、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコートなどの方法が挙げられる。また溶媒の除去乾燥の条件は、溶媒の種類により適宜選択され、乾燥温度は、通常20～300°C、好ましくは30～200°Cであり、乾燥時間は、通常30秒～1時間、好ましくは1分～30分である。

【0068】硬化性樹脂組成物からなるフィルム又はシートは、その厚みが、通常0.1～150μm、好ましくは0.5～100μm、より好ましくは1～80μmである。なお、フィルム又はシートを単独で得たい場合には、支持体上にフィルム又はシートを形成した後、支持体から剥離すればよい。

【0069】硬化性樹脂組成物からなるフィルム又はシートを内層基板上に積層するには、通常、前記方法などで得られた支持体付きフィルム又はシートを、該フィルム又はシートが内層基板面に接するように重ね合わせ、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータなどの加圧機を使用して加熱圧着する。加熱圧着は、配線への埋め込み性を向上させ、気泡等の発生を抑えるために真空中で行うのが好ましい。加熱圧着時の温度は、通常30～250°C、好ましくは70～200°C、圧力は、通常0.1～200kg/cm²、好ましくは1～100kg/cm²、圧着時間は、通常30秒～5時間、好ましくは1分～3時間、真空中度は通常760mmHg v.a.c.～0.01mmHg v.a.c.、好ましくは300mmHg v.a.c.～0.1mmHg v.a.c.である。

【0070】硬化性樹脂組成物を硬化させるために、通常、硬化性樹脂組成物を加熱する。硬化させるための温度は、硬化剤の種類に応じて適宜選択されるが、通常30～400°C、好ましくは70～300°C、より好ましくは100～200°Cであり、硬化時間は、通常0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間である。この硬化反応は上記積層時に硬化反応させることができる。前記支持体付きフィルム又はシートを内層基板に積層させた場合には、前記支持体が付いたままで、硬化性樹脂組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させてもよいが、通常は前記支持体を剥がした後に硬化性樹脂組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させる。

【0071】前記支持体付きフィルム又はシートを内層基板に積層させた場合は、支持体を全て除去し、該フィルム又はシートを硬化させた後に、導電体回路(2)を

形成させる。支持体が導電性金属箔の場合は該金属箔を一部又は全部残して、そのまま導電体回路(2)として利用することもできる。

【0072】電気絶縁層(2)上に新たな導電体回路を形成する方法としては、無電解メッキのごとき湿式メッキ法や；スパッタリング、真空蒸着のごとき乾式メッキ法などが挙げられる。電気絶縁層(2)と導電体回路(2)との密着力を高めるために、電気絶縁層(2)の表面を過マンガン酸やクロム酸などの液を接触させ、あるいはプラズマ処理などを、湿式メッキ又は乾式メッキ前に施すことが好ましい。

【0073】本発明においては、電気絶縁層(2)および導電体回路(2)を形成して得られた基板を、新たな内層基板として、新たに電気絶縁層および導電体回路を幾層にも積層することができる。新たな電気絶縁層および導電体回路を積層する場合にも、新たな内層基板上に本発明のごとくチオール化合物の層を形成し、そのチオール化合物の層の上に積層することが好ましい。

【0074】本発明の多層回路基板では、通常、電気絶縁層(2)で仕切られた導電体回路(1)と(2)との間をビアで接続して使用される。ビアは、ドリル、レーザーなどの物理的処理によって形成することもできるし、前記硬化性樹脂組成物をマスキングして光で硬化させ未硬化部分を取り除く、いわゆるフォトリソグラフィーによっても形成することができる。これらビア形成方法のうち、絶縁層の特性を低下させず、より微細なビアを形成できるという観点から、炭酸ガスレーザー、エキシマーレーザー、UV-YAGレーザー等のレーザーによる方法が好ましい。

【0075】また、上記多層回路基板において、導電体回路の一部は、金属電源層や金属グラウンド層、金属シールド層になっていてもよい。

【0076】本発明の多層回路基板は、コンピューターや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。特に、微細配線を有するものは高密度プリント配線基板として、高速コンピュータや、高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適である。

【0077】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、「部」は、特に断りのない限り「重量部」のことである。

【0078】評価及び測定方法

(1) 分子量は、特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

【0079】(2) 水素化率(水素添加前の重合体中の不飽和結合のモル数に対する水素添加された水素のモル数の割合)及びカルボキシル基含有率(重合体中の総モ

ノマー単位数に対するカルボキシル基のモル数の割合)は、¹H-NMRにより測定結果から求めた。

【0080】(3) ガラス移転温度(T_g)は、示差走査熱量法(DSC法)により測定した。

【0081】(4) 絶縁抵抗性試験は内層基板上に、配線間距離50ミクロン、配線幅60ミクロンの樹形電極を形成し、電気絶縁層(2)を積層した後、直流電圧50Vにて、120°C、飽和水蒸気条件下に放置し、該樹形電極間の絶縁抵抗試験を行い、300時間後の抵抗値を測定した。抵抗が10⁹オーム以上のものは◎、10⁸オーム以上で10⁹オーム未満のものは○、10⁸オーム未満で短絡してないものは△、短絡しているものは×と評価した。

【0082】(5) 耐剥離性(密着性)の試験は、多層回路基板の内層基板とその上層の電気絶縁層とのピール強度を120°C、飽和水蒸気条件下に300時間放置の環境試験前後で比較し、保持率として評価した。保持率は(環境試験後/環境試験前) × 100%で表され、保持率が90%以上のものは◎、80%以上で90%未満のものは○、70%以上で80%未満のものは△、70%未満のものは×として評価した。

【0083】(6) 耐熱性試験は多層回路基板を120°C、飽和水蒸気条件で12時間処理した後、260°Cのハンダ浴に60秒間浸漬し外観を検査し、膨れや剥がれの発生のないものを○、膨れや剥がれのあるのものを×として評価した。

【0084】(7) 高周波特性はJIS C 6481に準じて自動平衡ブリッジ法による測定にて1MHzにおける誘電正接を測定した。誘電正接が0.02以下のものを○、0.02をこえて0.05以下のものを△、0.05をこえるのものを×とした。

【0085】(8) 冷熱衝撃試験は多層回路基板を5cm四方に裁断し、それを試験片とし、その試験片を-55°Cのフッ素系不活性液に3分間浸漬した後、125°Cのフッ素系不活性液に3分間浸漬することを1サイクルとして、これを連続1000サイクル行った。1000サイクル後の目視外観検査でクラックの発生が無いものを○、クラックが1~5個発生したものを△、クラックが6個以上発生したものを×と評価した。

【0086】(9) 耐薬品性試験は、多層回路基板を、濃度1mol/l/1、温度80°Cの苛性ソーダ水溶液に15分間浸漬した後、層間の密着をJIS K 5400に準じて基盤目試験にて評価した。切り傷の交点と正方形の一目一目に、絶縁層の剥がれがないものを○、切り傷の交点にわずかな剥がれがあって、正方形の一目一目に剥がれがなく、剥がれた部分の面積が全正方形面積の5%以内のものを△、5%以上のものを×として評価した。

【0087】実施例1

テトラシクロドデセン(TCD) 50モル%と8-メチ

ルテトラシクロドデセン(MTD)50モル%を開環重合し、次いで水素添加率99%になるように水素添加反応して、数平均分子量(M_n)=31,200、重量平均分子量(M_w)=55,800、 T_g =158°CのCD/MTD開環共重合体水素化物を得た。

【0088】この開環共重合体水素化物28部、無水マレイン酸12部及びジクミルパーオキシド3部をt-ブチルベンゼン130部に溶解し、140°Cで6時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を300部のメタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。凝固したマレイン酸変性重合体を100°Cで20時間真空乾燥しマレイン酸変性開環重合体水素添加物を得た。この重合体水素添加物の分子量は M_n =33,200、 M_w =68,300で T_g は170°Cであった。この重合体水素添加物のマレイン酸基含有率は30モル%であった。

【0089】マレイン酸変性開環重合体水素添加物100部、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:アラルダイトAER8049:旭化成株式会社製)50部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール0.1部、五酸化アンチモン10部及びシリコンレジン(トスペール120:東芝シリコーン社製)5部をキシレン135部及びシクロベンタノン90部の混合溶媒に溶解させて硬化性樹脂組成物のワニスを得た。

【0090】このワニスを孔径3ミクロンのテフロン製精密フィルターでろ過した後、ダイコーラーを用いて、300mm角の厚さ75ミクロンのポリエチレンナフタレートフィルム(商品名:テオネックス:帝人株式会社製)に塗工し、その後窒素オーブン中で120°Cで210秒で乾燥させ樹脂厚み35ミクロンの支持体付きドライフィルムを得た。

【0091】2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカブト-S-トリアルジン0.1部をイソプロピルアルコール99.9部に溶解させて導体層前処理溶液を得た。

【0092】配線幅及び配線間距離が75ミクロンで導体層厚みが18ミクロンの導電体配線層と、直径0.2mmのメキスルーホールが形成された、厚さ0.8mmの内層基板を、1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、基板上の不純物を除去し、水洗し、乾燥させた。この内層基板を前述の導体層前処理溶液に室温で1分間浸漬した後、90°Cで15分間乾燥させた。

【0093】前記処理後の内層基板(1)の両面に、前述の支持体付きドライフィルムを、支持体が外側、フィルムが内側になるようにして重ね合わせ、真空ラミネーターを用いて、真空度1mmHg v.a.c.にて、温度150°C、圧力5Kgf/cm²で30分間加熱圧着した。その後、支持体のみを剥がし、180°Cの窒素オーブン中に60分間、放置し、内層基板上に電気絶縁層を形成した。ドライフィルムを積層した部分に、UV-YAGレーザーを用いて直径30ミクロンの層間接続のピアホールを形成した。

【0094】得られた基板を、銅スパッタリング法によって、ピアホールの壁面及び積層板表面全面に厚さ0.1ミクロンの銅の薄膜を形成した。その後、この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してメッキレジストパターンを得た。次にメッキレジスト非形成部分に電解銅メッキを施し厚さ12ミクロンの電解銅メッキ膜を得た。メッキレジストを剥離液にて剥離除去した後、レジスト膜下のスパッタ膜を塩化第二銅と塩酸との混合溶液により除去して配線パターン(導電体回路)を形成し、四層の回路基板を得た。

【0095】前記までに得られた四層回路基板を内層基板(2)として、前記同様に、導体層前処理溶液に浸漬させ、2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカブト-S-トリアルジンの層を形成し、この内層基板(2)両面に、前述と同様にしてドライフィルムを積層し、導電体回路を形成して、六層の回路基板を得た。この多層回路基板の評価結果を表1に示す。

【0096】実施例2

実施例1と同様に処理した内層基板(1)の両面に、実施例1で得られた硬化性樹脂組成物のワニスをダイコーラーを用いて塗布し、100°Cで15分間乾燥し、次いで180°Cの窒素オーブンに60分間放置し硬化性樹脂組成物を硬化させて、厚み40μmの電気絶縁層を形成した。次いで、実施例1と同様にして導電体回路を形成した。この導電体回路を内層基板(2)として実施例1で用いた導電体前処理溶液に浸漬した後、さらに前記同様の方法によって、硬化性樹脂組成物のワニスで電気絶縁層を形成し、電気絶縁層及び導電体回路を形成し、六層の回路基板を得た。この回路基板の評価結果を表1に示す。

【0097】実施例3

2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカブト-S-トリアルジンの0.1%イソプロピルアルコール溶液の代わりに、2,4,6-トリメルカブト-S-トリアルジンの0.1%イソプロピルアルコール溶液を用いた他は実施例1と同様にして内層基板を得、さらに実施例1と同様にして多層回路基板を得た。この多層回路基板の評価結果を表1に示す。

【0098】比較例1

2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカブト-S-トリアルジンの0.1%イソプロピルアルコール溶液で内層基板を処理しなかった他は、実施例1と全く同様の方法により六層の回路基板を得た。評価結果を表1に示す。

【0099】比較例2

n-ブチルアクリレート26.8部、ステレン5.2部及びアクリル酸26.8部を重合し、アクリル系重合体を得た。これにハイドロキノン0.23部を添加し微量の空気を吹き込みながら、N,N-ジメチルベンジルア

ミン1、5部及びグリシジルメタクリレート14、7部を加え温度77°Cで10時間保持し、分子量約30000、酸価2.25mg/g不飽和基含有量0.9モル%/kgのカルボキシル基を含有するベースポリマーを得た。該ベースポリマー30部、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート(東亜合成株式会社製アロニックスM210)10部、臭素化エポキシメタクリレート40部、トリアリールリン酸7部及び熱重合開始剤2部を混合した。この混合物に、アクリル微粒子をメチルエチルケトンに分散させた分散液100部を添

加し、ホモディスパーを用いて混合し樹脂組成物を得た。この組成物にメチルエチルケトンを添加して粘度を約700cpsに調整し、300目の滤布及び孔径5μmのフィルターを用いて滤過し樹脂ワニスを得た。実施例2で用いた硬化性樹脂組成物のワニスに換えて、前記樹脂ワニスを用いた他は実施例2と同様にして六層の回路基板を得た。その回路基板の評価結果を表1に示す。

【0100】

【表1】

表1

	絶縁抵抗性	耐剥離性	耐熱性	高周波特性	冷熱衝撃耐性	耐薬品性
実施例1	◎	◎	◎	○	○	○
実施例2	◎	◎	◎	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○
比較例1	△	△	△	○	○	×
比較例2	×	×	×	×	×	×

【0101】

【発明の効果】本発明によれば、電気絶縁層間の密着性が高く、且つ回路を流れる高周波信号にノイズが入りにくく、絶縁抵抗性、耐熱性、冷熱衝撃耐性及び耐薬品性にも優れる多層回路基板を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5E346 AA05 AA12 AA15 AA26 AA29
AA32 AA43 AA53 AA54 BB01
CC02 CC08 CC09 CC32 CC58
CC60 DD02 DD03 DD16 DD17
DD22 DD33 EE33 EE38 FF01
FF07 FF14 FF17 GG15 GG16
GG17 GG18 GG22 GG23 GG27
GG28 HH06 HH11